



TITLE:

有機ハロゲン化合物と無機塩との
反応に関する研究(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

米田, 茂夫

CITATION:

米田, 茂夫. 有機ハロゲン化合物と無機塩との反応に関する研究. 京都大学, 1966, 工学博士

ISSUE DATE:

1966-09-27

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/211965>

RIGHT:

【 235 】

氏 名	米 田 茂 夫 よね だ しげ お
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 109 号
学位授与の日付	昭 和 41 年 9 月 27 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	工 学 研 究 科 燃 料 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	有機ハロゲン化合物と無機塩との反応に関する研究

論文調査委員 (主 査)
教 授 福 井 謙 一 教 授 吉 田 善 一 教 授 小 田 良 平

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は有機ハロゲン化合物と数種の無機塩との反応を溶媒効果に重点をおいて研究した結果をまとめたもので、10章よりなっている。

まず第1章において、有機ハロゲン化合物と無機塩との反応における従前の研究の動向を概観して著者の研究を意義づけ、とくに著者の研究において中心的役割を演じる極性非プロトン溶媒の作用については、従来知られている事実を要約して本研究との関連を明らかにしている。

第2章から第7章までにおいては、有機ハロゲン化合物と無機塩との反応をそのアニオンの種類によって分類し、各論的に記述している。

すなわち、第2章においては有機ハロゲン化合物と炭酸塩とより炭酸エステルを生成する反応につき研究した結果を述べている。各種の炭酸塩、各種の反応溶媒を使用し、塩化アルキル、臭化アルキル、塩化アリル、臭化アリル、塩化ベンジル、核置換塩化ベンジル、1-クロルメチルナフタリンなどの有機ハロゲン化合物につき反応を行ない、反応条件および反応生成物につき詳しい研究を行なった結果、一般に炭酸塩として炭酸カリウムを、反応溶媒としてジメチルホルムアミドを用いた場合は、上記ハロゲン化合物からいずれも好収率で相当する炭酸エステルを生成することが明らかにされている。なお副反応としてハロゲン化アルキルよりオレフィン、ハロゲン化アリルより樹脂状物質、塩化ベンジルよりスチルベン生成を認め、その生成の条件、機構、防止法などについても述べている。

ついで第3章においては有機ハロゲン化合物と亜硝酸塩とより相当するニトロ化合物および亜硝酸エステルを生成する反応についての研究結果が述べられている。著者はニトロール酸の副生を防止してニトロパラフィンの収率を高めるためジメチルスルホキシド-ケトン混合溶媒の使用が望ましいことを述べ、またこの場合は亜硝酸塩としてカリウム塩は不適当であって、ナトリウム塩の使用が好ましいこと、およびこの方法が、第1級、第2級のニトロパラフィンのほか、3-ニトロプロペン、フェニルニトロメタン、1, 4-ジニトロブタンなどの化合物の合成に適用しうることなどを明らかにしている。なお溶媒成分で

あるジメチルスルホキシドと反応生成物である臭化ナトリウムとの間の相互作用,あるいは混合溶媒成分としてメチルエチルケトンを使用したときにみられるジアセチルモノオキシムの生成反応についても知見をえている。

第4章は有機ハロゲン化合物とフッ化カリウムとの反応により有機フッ素化合物を合成する反応について述べたものである。有機ハロゲン化合物として臭化-n-ヘキシル,モノクロル酢酸エチル,塩化ベンジル,4-置換-1-クロルブタンなどを選び,各種のグリコールおよび酸アミド型溶媒を使用してフッ化物の合成を試みている。その結果,使用した溶媒を,エチレングリコール,プロピレングリコール,アセトアミド,N-メチルアセトアミドなど活性な水素をもつもの(プロトン溶媒と略称)と,ジメチルホルムアミド,ジメチルアセトアミドなど活性な水素をもたないもの(非プロトン溶媒と略称)とに分けるととき,臭化-n-ヘキシルの場合はプロトン溶媒,非プロトン溶媒ともに活性であるのにたいし,モノクロル酢酸の場合はプロトン溶媒が有効で非プロトン溶媒は全く活性をもたず,逆に塩化ベンジルの場合はプロトン溶媒は無効であるか,あるいは活性はきわめて弱く,非プロトン溶媒が有効であるという興味ある結果を得ている。著者はさらにモノフルオル酢酸の合成を例にとり,18種の酸アミド型プロトンおよび非プロトン溶媒の活性をしらべて上記の結論を確かめる結果をえている。なお4位に各種の置換基をもつ1-フルオルブタンを本章の方法によって合成し,さらにその生成物の一つである4-フルオル-1-クロルブタンの塩素をジメチルホルムアミド中で他のアニオンによって置換し,イソシアヌル酸トリス(4-フルオルブチル),チオシアヌル酸4-フルオルブチル,1-フルオル-4-ニトロブタンなどのフッ素化合物をも合成している。

第5章は有機ハロゲン化合物とカルボン酸塩との反応によってカルボン酸エステルを合成する方法に関するものである。ハロゲン化合物として各種の臭化アルキルおよびジブロムアルカン,臭化アリル,臭化ベンジルなどを用い,カルボン酸塩として飽和不飽和の各種脂肪酸アルカリ塩,シュウ酸,マロン酸,ムコン酸などの飽和不飽和のジカルボン酸アルカリ塩,フェニル酢酸カリウム,ケイ皮酸カリウム,安息香酸アルカリ,c,m,およびp-ベンゼンジカルボン酸カリウムなどを用いて研究を行なっている。臭化n-ブチルと酢酸カリウムとの反応において各種の溶媒の作用をしらべ,ジメチルホルムアミド,ジメチルアセトアミド,ジメチルスルホキシドなどの極性非プロトン溶媒が他と明瞭に区別される顕著な活性をもつことを明らかにしたので,その一つジメチルホルムアミドを用いて各種のカルボン酸エステルの合成を行なっていずれも好収率をえている。なおジブロムエタンとテレフタル酸カリウムとの反応からはポリエチレンテレフタラートの白色固体を得ている。

第6章においては有機ハロゲン化合物とリン酸塩とよりリン酸トリエステルを合成する反応について述べている。著者はこの反応がジメチルホルムアミド,ジメチルアセトアミド,ジメチルスルホキシド,ヘキサメチルホスホルアミドなどの極性非プロトン溶媒中できわめて円滑に進行することを明らかにし,この方法によってリン酸トリエチル,リン酸トリn-プロピル,リン酸トリn-ブチルなどの各種のリン酸トリアルキル,リン酸トリアリル,リン酸トリメタリル,リン酸トリベンジルなどが好収率をもって合成されることを示した。これにたいし,ジオキササン,エチレングリコール,アセトン,アセトニトリルなどの溶媒は不活性であって,上記一連の非プロトン酸アミド触媒と顕著な対比を示すことが認められてい

る。なおジメチルホルムアミド中において臭化ベンジルとリン酸カリウムとを反応させるとき、一旦生成したリン酸トリベンジルが溶媒と反応して、N,N-ジメチルジベンジルホスホルアミドを生成することをみだしている。

第7章においては有機ハロゲン化合物とチオシアン酸カリウムとの反応によってチオシアン酸エステルを合成する方法について述べている。この場合も、各種のハロゲン化アルキル、ジハロゲノアルカン、ハロゲン化ベンジル、c,m,p-二塩化キシリレンなどの反応において、ジメチルホルムアミド、ジエチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素などの一連の極性非プロトン溶媒が他種のものに比して格段に有効であることをみだしている。なお原料としてハロゲン化アリル、塩化メタリル、塩化クロチルを使用したときは、チオシアン酸エステルのかわりにイソチオシアン酸エステルを生成することを認めている。

第8章と第9章とにおいては、第2章から第7章までの各章に各論的に記載されている有機ハロゲン化合物のハロゲン原子を各種のアニオンで求核的に置換する反応における溶媒効果の問題について統一的に論じている。まず第8章においては、各アニオンの反応性の順序、有機ハロゲン化合物のハロゲン原子および炭化水素残基の反応性の順序を総合的に整理するとともに、著者の試験した多種多様の無極性溶媒、極性プロトン溶媒、および極性非プロトン溶媒のうち、上記の求核的置換反応にほぼ共通に顕著な有効性を示したのは、ジメチルホルムアミド、ジエチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、テトラメチレンスルホキシド、テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホルアミドなどの一連の極性非プロトン溶媒であったことを述べ、それらの溶媒と無機塩類との相互作用とその溶媒効果との関係論じ、プロトン溶媒に比し非プロトン溶媒の方が、求核的置換反応の溶媒として適している理由に触れるとともに、ジメチルホルムアミドについてその電子状態を分子軌道法的にしらべて分子内のカチオン受容中心の位置が酸素原子であろうとの推定を下している。

ついで第9章では前記した一連の極性非プロトン溶媒とハロゲン化アルキルとの相互作用について詳しく研究している。すなわち臭化 n-ブチルと各種の溶媒との溶液の電気伝導度を測定したところ、上記した一連の極性非プロトン溶媒はいずれも大きな電導性を与え、その値は対応する溶媒を用いてチオシアン酸カリウムと反応させたときのチオシアン酸エステルの収率ときわめて良好な並行関係を示す。さらにジメチルホルムアミドを溶媒とし、フッ化、塩化、臭化およびヨウ化 n-ブチルの溶液の電気伝導度を測定したところ、これまたそれらとチオシアン酸塩との反応における反応性の大小ときわめて良く対応する。さらにまた各種の臭化アルキルのジメチルホルムアミド溶液の電気伝導度もそのチオシアン酸塩との反応性の大きさと並行するという結果を得ている。著者はこれらの結果より、これらの一連の溶媒は、それらがハロゲン化アルキルを解離させてアルキルカチオンを付加したイオン性中間体を生成することによって、その顕著な溶媒作用に関与するものであると推論している。

さらに著者は、上記一連の溶媒分子中の酸素原子のパイ電子密度の理論的計算値と電気伝導性とは密接に対応すること、溶媒自体の誘電率とハロゲン化アルキル存在下の電気伝導度とのあいだにはなんらの相関も認められないこと、ならびにこの電気伝導性はハロゲン化アルキルより分解によって生じたハロゲン化水素によるものでないこと、ジメチルホルムアミドのカルボニル基の伸縮振動による赤外吸収スペクト

ルがハロゲン化アルキル存在下では低波数側に移動すること、などの諸事実を認め、これらの溶媒分子とハロゲン化アルキルとの相互作用に対する前述の推論を支持する結果を得るとともに、アルキルカチオンの付加位置はおそらく溶媒分子中の酸素原子であろうとの推定を下している。

第10章においては第9章において推定したイオン性中間体を経由する反応経路をより確かなものとするため、各種ハロゲン化アルキルとチオシアン酸カリウムとのジメチルホルムアミド中における反応について反応速度論的研究を行なっている。その結果は、溶媒分子がまずハロゲン化アルキルに作用してイオン性中間体を形成する段階が律速となり、ついで生成したカチオンとチオシアン酸アニオンとの反応が速やかに起るとして解釈されると述べている。

論文審査の結果の要旨

有機ハロゲン化合物と無機塩との液相反応によるエステル合成についての研究は、従来決して数少なくないのであるが、本論文は反応体と溶媒との相互作用を中心にこの反応をとりあげ、合成化学的に意味のある加速作用を有するものとして一連の極性非プロトン溶媒を特性づけ、その溶媒効果の本性について物理化学的考察を加えた点に特徴を有する。

この研究において使用されている有機ハロゲン化合物は、飽和、不飽和のハロゲン化炭化水素、ならびにその炭化水素残基にさらに置換基を有する各種の誘導体の広い範囲にわたり、また無機塩としては主にアルカリ金属塩を用い、そのアニオン成分は炭酸、亜硝酸、フッ素、カルボン酸、リン酸、チオシアン酸の各アニオンに及んでいる。溶媒として使用したものは無極性溶媒、極性プロトン溶媒、極性非プロトン溶媒の多種類にわたっている。著者はまずこれら各アニオンとの反応を逐一各論的にとりあげ、反応条件、反応操作、および反応生成物の性質、副反応の本性などについて詳細な研究を行ない、原料ハロゲン化合物の構造によって適当した反応溶媒を異にする場合のあることを認めている。

これら各種の求核的置換反応において、ほぼ一貫して他に比し顕著な活性を示したものは、N,N-ジアルキルカルボン酸アミド、ジアルキルスルホキシド、テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホルアミドなどのたがいに類縁の構造をもつ一連の極性非プロトン溶媒であって、なかんづく炭酸塩および磷酸塩の場合はこれらの一連の溶媒の使用によってはじめて合成化学的に意味のある速さで反応が起ることをみいだしている。

著者はこの顕著な溶媒効果の本性を探るため、分子軌道法的計算、溶解度、誘電率などの数値および溶液の電気伝導度測定、赤外吸収スペクトル、反応速度論的方法などの諸種の手段を駆使することによって、それらの溶媒分子の構造と電子状態、およびこれらの溶媒と無機塩ならびに有機ハロゲン化合物との相互作用の性質などを解明するのに努め、これらの溶媒の顕著な加速効果は、溶媒分子とハロゲン化合物とよりイオン性中間体が生成することに基因するものであるとの推論、ならびにこの相互作用におけるこれらの溶媒分子のカチオン受容中心が酸素原子であろうとの推論を支持する有力な諸事実をみいだしている。

以上述べたようにこの研究は、有機ハロゲン化合物と無機塩との液相反応を系統的に実施し、有機ハロゲン化合物のハロゲン原子の求核的置換における溶媒作用の本性について広範囲に適用される新知見を得

るとともに、各種のエステルの実用的な合成法の改良に寄与したものであって、学術上工業上貢献するところが少なくない。よって本論文は工学博士の学位論文としての価値を有するものと認める。